

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-92968

⑤ Int. Cl.³

C 09 D 5/00

7/12

識別記号

庁内整理番号

7167-4 J

6779-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月28日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 紫外線の害を防止する塗料及び樹脂皮膜

福岡市中央区大手門2-9-7

① 特 願 昭54-168275

① 出 願 人 内田武次

② 出 願 昭54(1979)12月26日

福岡市中央区大手門2-9-7

⑦ 発 明 者 内田武次

④ 代 理 人 弁理士 池谷欽一

明 細 書

1. 発明の名称

紫外線の害を防止する塗料及び樹脂皮膜

2. 特許請求の範囲

有機酸が有する CooH 基の H を金属により置換した油溶性の有機酸金属塩を溶解せしめ、なをこれにガラス粉末を添加混在せしめてなる紫外線の害を防止する塗料及び樹脂皮膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、変質、退色防止剤を含む塗料及び樹脂皮膜に関する。

通常、塗料また樹脂皮膜は、その構成成分が紫外線による反応、或いは変性を起し易いものであることから、紫外線吸収剤を混入してそれ等の紫外線による変退色を防止することが従来行われている。

そうした紫外線吸収剤には、例えばベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、シアン系化合物があり、その適用範囲は広く、塗料、樹脂皮膜自体はもとよりこれ等を利用した木工品や紙製品、印刷

物、織物、皮革製品等にも及び、その変質退色防止効果の大きいことは衆目の一致するところである。

しかしながら、従来使用のそうしたいずれの紫外線吸収剤をとつてみても、総て毒性の高いものであり、取扱いに当つては特別の注意が払われているところである。

ところで、塗料とか樹脂皮膜は、日常使用接触する食品容器、イス、テーブル、食器戸棚、袋といった常用物に適用されていて、それ等にも例外なく前記紫外線吸収剤が混入されていることから、紫外線吸収剤による人体への影響が懸念されているところである。

因みに、時折、塗料また樹脂皮膜に必要以上の量の紫外線吸収剤が混入される場合があり、そうした場合、それ等の常用面に紫外線吸収剤の析出がみられ、極めて危険である。またそうでなくても、塗料或いは樹脂皮膜が経時変化した場合、紫外線吸収剤は否応無しに析出して来る。

こうしたことから、前述の従来使用の毒性の高

特開昭56-92968(2)

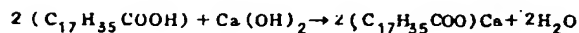
い合成紫外線吸収剤に代わる無毒性の紫外線吸収剤の出現が望まれている。

本発明者は、かかる要求に答えるべく鋭意研究した結果、紫外線を熱的に吸収する性質を有する金属の有機酸塩とガラス粉末との共存が、塗料および樹脂皮膜の変質、退色を防止する作用を有することを見出し、本発明を完成するに至つた。

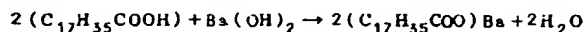
即ち、本発明は、紫外線を熱的に吸収する性質を有する金属と有機酸とで構成される油性性有機酸金属とガラス粉とを共存せしめることを特徴とする塗料及び樹脂皮膜用変質、退色防止剤を提供することをその目的とするものである。

本発明により提供される塗料及び樹脂皮膜用紫外線防止剤はその作用効果において従来使用の有機紫外線吸収剤と同程度乃至それ以上のものであることには注目しなければならないが、最も注目しなければならないところは、それが毒性を全く伴わず、したがって、その取扱いに始まり、それを使用した仕上り製品について危険性を懸念する必要が全くないということである。

- 3 -



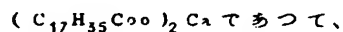
または、



等の反応により行われる。

本願において、有機酸金属塩とガラス粉とを混ぜしめねば真の目的が達成出来ない理由を例をもつて具体的に次に説明する。

ステアリン酸 Ca を用いて、ラッカー塗料中固形不揮発分 30% のものに、Ca 4% を使用するものと仮定するとステアリン Ca の分子量は



ステアリン (566): Ca (40) = 566:40 = 14.1 となる

ラッカー塗料 100% を製造するには

$$30\% \times 14.1 = 4.23\% \text{ の Ca を必要とし、} 4.23\% \times 14 = 59.22\%, \quad 59.22\% \div 30\% = 197.4\%$$

即ち、このラッカー塗料中の固形物に対し、ステアリン分が 56% 添加せられることになり不揮発分 30% に対しステアリン分 16.8% は既に大量で、これではこのラッカー塗料の堅牢さも塗膜の硬さも乾燥時間をも全く破壊されてしまい使用に

- 5 -

また、本発明により提供される塗料及び樹脂皮膜用変質、退色防止剤は、材料が何れも安価に入手し得るものであるから経済的であるという特徴を有する。

本発明において云う紫外線を熱的に吸収する性質を有する金属中 Ba, Ca, Al, Mg 等を用いる理由は、無毒性であること、屈折率が塗料取いは樹脂により形成される皮膜層の屈折率に近似してその透明性を害することがないこと、有機酸と塩を形成した場合発色しないものであること等である。

こうした金属塩を油性性有機酸金属塩にするについて使用する有機酸としては、各種の芳香族酸、脂肪酸等を使用することができるが、代表的なものとして、ナフテン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、アビエチン酸等を挙げることもできる。

また、本発明の有機酸が有する $COOH$ 基の H を金属により置換した油性性の有機酸金属塩の一例としてあげると、

- 4 -

耐えないものになる。

そこで、仮りに Ca を 1% まで引き下けると、

$$30\% \times 14 = 4.2\% \quad \dots\dots Ca \text{ 分}$$

$$0.3 \times 14 = 4.2\% \quad \dots\dots \text{ステアリン分}$$

$$4.2\% \div 30\% = 14\% \quad \dots\dots \text{ステアリン分の混入率}$$

固形不揮発分に対して、14% の程度の添加ならば、このラッカー塗料の本質を根本的に破壊しないことがわかる。この程度は許容量と見なす可きである。

前記では、Ca 分が 4% - 1% = 3% 不足しているのをこれをガラス粉で補充する。殊にガラス瓶屑は市場には大量に存在し入手容易で又価格も安価である。

ガラス瓶屑の内容は、 SiO_2 (72%) を主原料とし Ca, Na を主とし Fe, Al, Ba, Ti, Cr 等金属分が少量混入してこれ等金属はその差こそあれ凡て紫外線の吸収能を有する。これらの総計はガラス中約 28% である又この金属分は凡そ酸化物であり Ca に比して吸収能の差もあるので 20% を有効分と概算した。そこで Ca 不足分 4% - 1%

- 6 -

— 3 % をガラス粉で補足すると

$30.9 \times 3\% = 0.93$ ……追加補足分

$0.93 \div 20\% = 4.65$ ……ガラス粉必要量

$4.65 \div 30.9 = 15\%$ ……塗料不揮発分に対する
ガラスの量

ガラス粉は所謂、ガラス硬度を有し甚だ固いので、前記の14%のステアリン分の柔軟さを十分に押えることが出来て完全なるラッカーの塗膜を完成することが出来る。

前述の通り、有機酸金属塩とガラス粉末との組合せにより塗料も樹脂皮膜にも同様の影響を与えることが出来るがその組合せは塗料、樹脂の本質を考慮してその性質、応用面に合致する様定めなければならない。又Ti, Pb, Znの如き重金属は紫外線吸収能は大であるがその屈折率が大であるので応々濁りを生ずることあり、エナメル等の如き有色顔料と共用する場合はよいが、透明面をつくるには支障を生じ易いので、本願では屈折率の低い塗料⁸⁷⁵業界でいう体質顔料を主として使用した。

一般にガラス瓶には、Fe, Ca, Naの外少量の

— 7 —

詳述する。

以下数字は重量割合とする。

実施例1 (塗料)

ニトロセルローズ	}	… 30 部	}	… (A)
アクリル樹脂				
ジオクチルフタレート (可塑剤) … 3 部				
セルソルブアセテート	}	(溶剤) … 40 部		
酢酸ブチル				
エチル				
ブチルアルコール	}	(稀釈剤) … 27 部		
トルエン				
キシレン				
ガラス粉末 (有効金属 20 % 含有) … 4.5 部	}			(B)
ステアリン酸カルシウム (Ca 6 % 含有) … 5 部				

(B)を(A)に混和して均一化した。

Al, Ba, Cr, Mnの如き金属を含有しているが、これ等は凡てその差こそあれ、紫外線の吸収能を有している、これ等はガラスの主原料であるSiO₂と熱処理によつて均一のものとなつていて透明物であつて、これらの粉末を塗料か樹脂に添加したものは紫外線の吸収を行うと共に、その粉末の粒子が小さくなればなる程その表面積は大となり、紫外線の少量はその表面で反射され塗膜内で或は樹脂皮膜内で散乱される。そこで此の内部で生ずる乱反射をキャッチするにはどうしても樹脂皮膜内に溶解している紫外線吸収剤即ち、油性性の有機酸金属塩の存在が必要である。

ここにもガラス粉末と上記の金属塩の組合せの必要性があり、この両者の組合せで初めて本願の目的は完遂することが出来る。それでもし織物や人造皮革、印刷⁶¹等⁶²の如き柔軟性の表面化工の塗料や樹脂膜の場合には前記ラッカー塗料の場合とは逆に柔軟性を大にする様な両者の組合せが必要であること当然である。

以下に実施例および効果実験を挙げて本発明を

— 8 —

実施例2 (水性塗料)

ニトロセルローズ …… 14 部	} 乳化固形物 …… 30 部	} (A)
アクリル樹脂 …… 16 部		
水(稀釈剤) …… 40 部		
ブチルベンゼンフタレート(可塑剤) …… 3 部		
ブチルセルソルブアセテート(溶剤) …… 27 部		
ガラス粉末(有効金属 20%含有) …… 5 部	} (B)	
オレイン酸バリウム(Ba 10%含有) …… 0.25 部		
ステアリン酸カルシウム(Ca 6%含有) …… 0.25 部		

(B)を(A)に混和して均一化した。

実施例3 (樹脂皮膜)

ポリ塩化ビニール …… 100部	} (A)
ジオクチルフタレート (可塑剤) …… 50部	
デブチルフタレート	

ガラス粉末(有効金属20%含有) ……1.5部
 ステアリン酸アルミニウム(Al6%含有) ……0.5部
 ステアリン酸カルシウム(Ca6%含有) ……0.5部
 オレイン酸マグネシウム(Mg4%含有) ……0.5部

(B)

(A)を150℃に加熱しておき、これに(B)を混入せしめて均一化し、これを熱ロール間に通して厚さ0.5mmの樹脂皮膜を得た。

実施例1～3について対照1～3との比較実験

対照1： 実施例1の処方からガラス粉と金属塩とを取り除き、代つて有機紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール0.3部を加えた。

対照2： 実施例2の処方から、ガラス粉末と金属塩とを取り除き、代つて有機紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール0.3部を加えた。

対照3： 実施例3の処方から、ガラス粉と金属塩とを取り除き、代つて有機紫外線吸

収剤としてベンゾトリアゾール1部を加え他は実施例3の方法に従つて厚さ0.5mmの樹脂皮膜を得た。

光照射実験

1) 方法

イ) 実施例1.乃至2. 対照1.乃至2.のものは、何れも米桐材の白木面へ刷毛塗りて3回塗布した。

ロ) 実施例3と、対照3のものは何れも純白紙上に固定させた。

1).ロ).の6種サンプルを東両向き45°傾斜にて直接太陽光に向け、雨を避けて夏期3ヶ月間放置した。

また、同じ1).ロ).の別の6種のサンプルを東芝紫外線放射ランプを用いて100時間照射を行つた。

2) 結果

実施例のものと、対照のものとは何れのものについても色調、光沢、黄変程度、外観の何れをとつてみても差は認められず、同等であることが確認された。このことから、本発明の塗料

- 11 -

及び樹脂皮膜用変質、着色防止剤は、いずれのものも実用に供し得るものであることを確認した。

- 12 -

特許出願人 内 田 武 次

代理人 井理士 池 谷 欽 一

(C) WPI / DERWENT

AN - 1981-66880D [37]

A - [001] 011 03& 040 06- 065 074 075 081 15- 165 18& 18- 19- 20- 231 239
252 308 310 315 329 332 337 353 357 392 393 398 44& 46- 516 518 522
525 62- 654 656 688 721

CPY - UCHI-I

DC - A82 E12 G02

DR - 1563-U

FS - CPI

IC - C09D5/00 ; C09D7/12

KS - 0057 0060 0066 0069 0216 0218 0224 0228 0486 1976 2218 2220 2232 2259
2268 2331 2336 2507 2589 2594 2675 2795

MC - A08-A03 A08-M09 A08-R05 A12-B01 E05-B E10-C04E G02-A01 G02-A02

M3 - [01] A212 A220 A256 A313 A960 C710 H721 J0 J011 J1 J171 M225 M231 M262
M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M781 M903 Q130 Q332 R022

PA - (UCHI-I) UCHIDA T

PN - JP56092968 A 19810728 DW198137 004pp

PR - JP19790168275 19791226

XIC - C09D-005/00 ; C09D-007/12

AB - J56092968 The paint and resin film prepd. by dissolving (1)
oil-soluble organic acid metal salt prepd. by replacing the H of COOH
gp. contained in organic acid by metal in (2) paint and resin film,
adding (3) glass powder to the soln. Addn. of the organic acid salt of
a metal absorbing thermally ultra- violet rays and glass powder to
paint and resin film prevents decolouring and change of the quality
thereof.

- Ba, Ca, Al, Mg, etc. having no toxicity, an index of refraction near
to that of the paint film formed and not colouring when the metal
combines with organic acid to form salt are used as the metal
component of Component (1). Organic acid includes, e.g. stearic acid,
oleic acid, palmitic acid.

- 4.5 pts. wt. of glass powder (contg. 20% of metal) and 5 pts. wt. of
calcium stearate (contg. 6% of Ca) were mixed homogeneously with the
mixt. comprising 30 pts. wt. of nitro- cellulose and acryl resin, 3
pts. wt. of dioctylphthalate, 40 pts. wt. of solvent mixt.
(cellosolve, acetate, butyl acetate, ethyl acetate) and 27 pts. wt. of
diluent (butyl alcohol, toluene, xylene).

IW - ULTRAVIOLET STABILISED NITROCELLULOSE BASED PAINT COMPRISE ORGANIC
ACID SALT METAL CALCIUM STEARATE

IKW - ULTRAVIOLET STABILISED NITROCELLULOSE BASED PAINT COMPRISE ORGANIC
ACID SALT METAL CALCIUM STEARATE

NC - 001

OPD - 1979-12-26

ORD - 1981-07-28

PAW - (UCHI-I) UCHIDA T

TI - UV stabiliser for nitrocellulose based paint - comprises organic acid
salt of metal, e.g. calcium stearate